

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2000年12月7日 (07.12.2000)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 00/73366 A1

- (51) 国際特許分類⁷: C08G 61/08 (TSUNOGAE, Yasuo) [JP/JP]. 坂本正人 (SAKAMOTO, Masato) [JP/JP]. 所 雅晴 (TOKORO, Masaharu) [JP/JP]. 田口和典 (TAGUCHI, Kazunori) [JP/JP]; 〒210-0863 神奈川県川崎市川崎区夜光一丁目2番1号 日本ゼオン株式会社内 総合開発センター内 Kanagawa (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP00/03520 (74) 代理人: 内田幸男 (UCHIDA, Yukio); 〒105-0014 東京都港区芝二丁目5番10号 サニーポート芝1005 内田特許事務所 Tokyo (JP).
- (22) 国際出願日: 2000年5月31日 (31.05.2000) (75) 指定国 (国内): JP, US.
- (25) 国際出願の言語: 日本語 (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願平11/152675 1999年5月31日 (31.05.1999) JP
特願平11/184379 1999年6月29日 (29.06.1999) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日本ゼオン株式会社 (NIPPON ZEON CO., LTD.) [JP/JP]; 〒100-0005 東京都千代田区丸の内二丁目6番1号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 角替靖男

添付公開書類:
— 國際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイドスノート」を参照。

(54) Title: PROCESS FOR PRODUCING HYDROGENATED RING-OPENING POLYMERIZATION POLYMER OF CYCLOOLEFIN

(54) 発明の名称: 環状オレフィンの開環重合体水素化物の製造方法

(57) Abstract: A process for producing a hydrogenated ring-opening polymerization polymer which comprises the step of polymerizing a cycloolefin through ring-opening polymerization in the presence of a polymerization catalyst comprising an organoruthenium compound or an organoosmium compound and the step of hydrogenating the carbon-carbon double bonds of the ring-opening polymerization polymer by adding a hydrogenation catalyst and hydrogen to the reaction system resulting from the polymerization step. When the polymerization catalyst comprising an organoruthenium compound or an organoosmium compound further contains a heteroatom-containing carbene compound, it shows higher activity in the ring-opening polymerization.

(57) 要約:

有機ルテニウム化合物または有機オスミウム化合物を含有する重合触媒の存在下に、環状オレフィンを開環重合する重合工程、該重合工程における反応系に水素化触媒および水素を添加して開環重合体中の炭素-炭素二重結合を水素化する水素化工程を含む開環重合体水素化物の製造方法。重合触媒として、有機ルテニウム化合物または有機オスミウム化合物に加えて、ヘテロ原子含有カルベン化合物を含む重合触媒を用いると一層高活性で開環重合が行われる。

WO 00/73366 A1

明 細 書

環状オレフィンの開環重合体水素化物の製造方法

技 術 分 野

本発明は、環状オレフィンの開環重合体水素化物を効率よく製造する方法に関する。

背 景 技 術

タングステン化合物、モリブデン化合物、ルテニウム化合物、オスミウム化合物などからなる重合触媒を用いて環状オレフィンをメタセシス開環重合する方法は、従来からよく知られている。この方法で得られる開環重合体は主鎖に二重結合があるために熱的安定性が十分でない。その改良方法として開環重合体を水素化する方法が提案されている。

例えば、タングステンまたはモリブデンを中心金属とする遷移金属化合物を用いて環状オレフィンをメタセシス開環重合した後、水素化触媒を添加して重合体主鎖中に存在する炭素－炭素二重結合を水素化する方法が知られている（特開平5-271326号公報、特開平9-77853号公報、特開平10-195183など）。しかしながら、タングステンまたはモリブデン系触媒を用いて重合した反応系に水素化触媒を加えて開環重合体を水素化すると、重合触媒が水素化触媒を被毒するため、重合触媒を除去した後に水素化反応を行うか、または多量の水素化触媒を使用しなければならないという問題点があった。

特開平10-195182号公報には、ルテニウムのカルベン化合物を用いて環状オレフィンを開環重合した後に、エチルビニルエーテルなどの改質剤を添加した後、改質された重合触媒で、そのまま開環重合体を水素化する方法が報告されている。この方法によれば、重合工程と水素化工程とを連続して実施できるという利点を有する。

しかしながら、本発明者らの検討によれば、水素化工程での反応がしばしば十分に進行しないことが判明した。また、上記重合触媒は均一系触媒であるために、得られた開環重合体から分離除去する操作が煩雑であるという問題があった。

発明の開示

本発明の目的は、環状オレフィンの開環重合体の水素化物を製造する工程において、重合触媒を除去しないでそのまま水素化反応ができ、使用する水素化触媒も少量にできるという利点を有する環状オレフィン開環重合体の水素化物の工業的に有利な製造方法を提供することにある。

本発明者らは、前記目的を達成するために鋭意研究を行った結果、有機ルテニウム化合物または有機オスミウム化合物を主成分とする重合触媒を用い、環状オレフィンを開環重合して得られた開環重合体を水素化する際に、重合後の反応系中に水素化触媒と水素とを供給することにより、水素化反応が効率良く進行して高水素化率で水素化物が得られること、さらには、後から供給する水素化触媒に担持型の不均一系触媒を用いた場合には、重合触媒の除去が容易になることを見出した。また、重合触媒として有機ルテニウム化合物または有機オスミウム化合物と、ヘテロ原子含有カルベン化合物を含む重合触媒を用いると高活性で開環重合が行われることを見出した。発明者らは、これらの知見に基づいて本発明を完成するに至った。

かくして、本発明によれば、有機ルテニウム化合物または有機オスミウム化合物を含有する重合触媒の存在下に環状オレフィン類を開環重合する重合工程、該重合工程における反応系に水素化触媒および水素を添加して開環重合体中の炭素—炭素二重結合を水素化する水素化工程を含む開環重合体水素化物の製造方法が提供される。

さらに、本発明によれば、ルテニウム化合物またはオスミウム化合物と、ヘテロ原子含有カルベン化合物を含む重合触媒を用いて、溶媒の非存在下または非ハロゲン系溶媒の存在下に環状オレフィンを開環重合することを特徴とする開環重合体の製造方法が提供される。

発明を実施するための最良の形態

本発明の好ましい実施の形態について、以下に項目に分けて説明する。

(環状オレフィン)

本発明に用いる環状オレフィンは、(1) ノルボルネン類、ジシクロペンタジエン

類、テトラシクロドデセン類などのノルボルネン環を有する多環の環状オレフィン類、および(2) 単環の環状オレフィン類および環状ジオレフィン類の中から選ぶことができる。これらの環状オレフィン類は、アルキル基やアルケニル基、アルキリデン基などの置換基を有していてもよく、極性基を有していてもよく、ノルボルネン環の二重結合以外に、二重結合をさらに有していてもよい。

これらの環状オレフィン類の中でも、耐熱性、溶解性に優れる開環重合体を得るためにには、ノルボルネン環を有する3環体～6環体の環状オレフィン類を使用するのが好ましく、中でも、ジシクロペンタジエン類などの3環体の環状オレフィン類、およびテトラシクロドデセン類などの4環体の環状オレフィン類が特に好ましい。

ノルボルネン環を有する多環の環状オレフィン

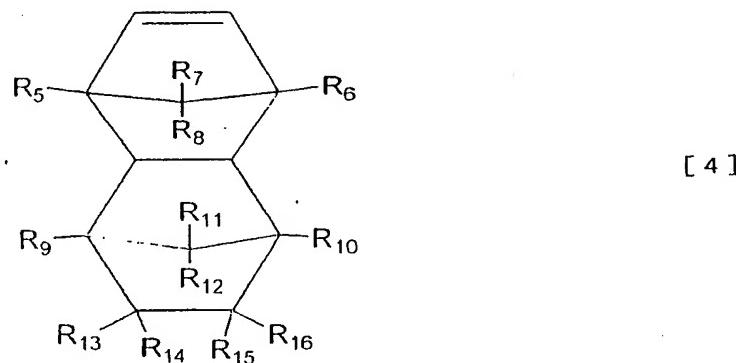
(i) ジシクロペンタジエン類

ジシクロペンタジエン類とは、ノルボルネン環を有する3環体の環状オレフィン類のことをいい、アルキル基やアルケニル基、アルキリデン基などの置換基を有していてもよい。

このようなジシクロペンタジエン類の具体例としては、ジシクロペンタジエン、メチルージシクロペンタジエンなどが挙げられる。ジシクロペンタジエンの5員環部分の二重結合を飽和させたトリシクロ [4. 3. 1^{2, 5}. 0] - デカ - 3 - エンなども挙げることができる。

(i i) テトラシクロドデセン類

テトラシクロドデセン類は、下記式 [4] で示される。



(式中、R₅～R₁₂は水素原子、炭素数1～3の炭化水素基またはハロゲン原子を示す)

し、 $R_{13} \sim R_{16}$ は水素原子、炭素数1～20の炭化水素基またはハロゲン原子、ケイ素原子、酸素原子もしくは窒素原子を含む置換基を示し、 R_{13} と R_{16} が結合して環を形成してもよい。)

テトラシクロドデセン類は、(a)ノルボルネン環以外に二重結合を有しないもの、(b)ノルボルネン環以外に二重結合を有するもの、(c)芳香環を有するもの、(d)極性基を有するものなどに分類することができるが、いずれの単量体も使用することができる。

(a) ノルボルネン環以外に二重結合を有しないものの具体例としては、テトラシクロドデセン、8-メチルテトラシクロドデセン、8-エチルテトラシクロドデセン、8-シクロヘキシルテトラシクロドデセン、8-シクロペンチルテトラシクロドデセンなどのテトラシクロドデセンおよび、上記のテトラシクドデセン類に置換基を有するものなどが挙げられる。

(b) ノルボルネン環以外に二重結合を有するものの具体例としては、8-メチリデンテトラシクロドデセン、8-エチリデンテトラシクロドデセン、8-ビニルテトラシクロドデセン、8-プロペニルテトラシクロドデセン、8-シクロヘキセニルテトラシクロドデセン、8-シクロペンテニルテトラシクロドデセンなどの環外に二重結合を有するテトラシクロドデセン類などが挙げられる。

(c) 芳香環を有するものの具体例としては、8-フェニルテトラシクロドデセンなどが挙げられる。

(d) 極性基を有するものの具体例としては、8-メトキシカルボニルテトラシクロドデセン、8-メチル-8-メトキシカルボニルテトラシクロドデセン、8-ヒドロキシメチルテトラシクロドデセン、8-カルボキシテトラシクロドデセン、テトラシクロドデセン-8, 9-ジカルボン酸、テトラシクロドデセン-8, 9-ジカルボン酸無水物などの酸素原子を含む置換基を有するテトラシクロドデセン類；8-シアノテトラシクロドデセン、テトラシクロドデセン-8, 9-ジカルボン酸イミドなどの窒素原子を含む置換基を有するテトラシクロドデセン類；8-クロロテトラシクロドデセンなどのハロゲンを原子を含む置換基を有するテトラシクロドデセン類；8-トリメトキシリルテトラシクロドデセンなどのけい素原子を含む置換基を有するテ

トランクロドデセンが挙げられる。

(iii) その他のノルボルネン環を有する環状オレフィン類

本発明においては、上記の環状オレフィン類以外に、その他のノルボルネン環を有する環状オレフィン類を用いることもできる。

その他のノルボルネン環を有する環状オレフィン類の具体例としては、ノルボルネン環を一つ有する2環体のものとしては、ノルボルネン、5-メチルノルボルネン、5-エチルノルボルネン、5-ブチルノルボルネン、5-ヘキシルノルボルネン、5-デシルノルボルネン、5-シクロヘキシルノルボルネン、5-シクロペンチルノルボルネンなどのノルボルネン類；

オキサノルボルネン、5-メチルオキサノルボルネン、5-エチルオキサノルボルネン、5-ブチルオキサノルボルネン、5-ヘキシルオキサノルボルネン、5-デシルオキサノルボルネン、5-シクロヘキシルオキサノルボルネン、5-シクロペンチルオキサノルボルネンなどのオキサノルボルネン類；

5-エチリデンノルボルネン、5-ビニルノルボルネン、5-プロペニルノルボルネン、5-シクロヘキセニルノルボルネン、5-シクロペンテニルノルボルネンなどの環外に二重結合を有するノルボルネン類；

5-エチリデンオキサノルボルネン、5-ビニルオキサノルボルネン、5-プロペニルオキサノルボルネン、5-シクロヘキセニルオキサノルボルネン、5-シクロペンテニルオキサノルボルネンなどの二重結合を有するオキサノルボルネン類が挙げられる。

ノルボルネン環と6員環とを一つずつ有するものとして、ヘキサシクロヘプタデセン、12-メチルヘキサシクロヘプタデセン、12-エチルヘキサシクロヘプタデセン、12-ブチルヘキサシクロヘプタデセン、12-ヘキシルヘキサシクロヘプタデセン、12-デシルヘキサシクロヘプタデセン、12-シクロヘキシルヘキサシクロヘプタデセン、12-シクロペンチルヘキサシクロヘプタデセンなどのヘキサシクロヘプタデセン類；

12-エチリデンヘキサシクロヘプタデセン、12-ビニルヘキサシクロヘプタデセン、12-プロペニルヘキサシクロヘプタデセン、12-シクロヘキセニルヘキサ

シクロヘプタデセン、1,2-シクロペンテニルヘキサシクロヘプタデセンなどのヘキサシクロヘプタデセン類などが挙げられる。

ノルボルネン環と芳香環とを有するものとしては、5-フェニルノルボルネン、5-フェニルオキサノルボルネン、テトラシクロ[6.5.1^{2,5}.0^{1,6}.0^{8,13}]トリデカ-3,8,10,12-テトラエン(1,4-メタノ-1,4,4a,9a-テトラヒドロフルオレンともいう)、テトラシクロ[6.6.1^{2,5}.0^{1,6}.0^{8,13}]テトラデカ-3,8,10,12-テトラエン(1,4-メタノ-1,4,4a,5,10,10a-ヘキサヒドロアントラセンともいう)などが挙げられる。

極性基を有するものとしては、5-メトキシカルボニルノルボルネン、5-エトキシカルボニルノルボルネン、5-メチル-5-メトキシカルボニルノルボルネン、5-メチル-5-エトキシカルボニルノルボルネン、ノルボルネニル-2-メチルプロピオネイト、ノルボルネニル-2-メチルオクタネイト、ノルボルネン-5,6-ジカルボン酸無水物、5-ヒドロキシメチルノルボルネン、5,6-ジ(ヒドロキシメチル)ノルボルネン、5,5-ジ(ヒドロキシメチル)ノルボルネン、5-ヒドロキシ-i-プロピルノルボルネン、5,6-ジカルボキシノルボルネン、5-メトキシカルボニル-6-カルボキシノルボルネンなどの酸素原子を含む極性基を有するノルボルネン類；

5-メトキシカルボニルオキサノルボルネン、5-エトキシカルボニルオキサノルボルネン、5-メチル-5-メトキシカルボニルオキサノルボルネン、5-メチル-5-エトキシカルボニルオキサノルボルネン、オキサノルボルネニル-2-メチルプロピオネイト、オキサノルボルネニル-2-メチルオクタネイト、オキサノルボルネン-5,6-ジカルボン酸無水物、5-ヒドロキシメチルオキサノルボルネン、5,6-ジ(ヒドロキシメチル)オキサノルボルネン、5,5-ジ(ヒドロキシメチル)オキサノルボルネン、5-ヒドロキシ-i-プロピルオキサノルボルネン、5,6-ジカルボキシオキサノルボルネン、5-メトキシカルボニル-6-カルボキシオキサノルボルネンなどの酸素原子を含む極性基を有するオキサノルボルネン類；5-シアノノルボルネン、ノルボルネン-5,6-ジカルボン酸イミドなどの窒素原子を含む極性基を有するノルボルネン類；

5-シアノオキサノルボルネン、オキサノルボルネン-5、6-ジカルボン酸イミドなどの窒素原子を含む極性基を有するオキサノルボルネン類などが挙げられる。

上記「その他のノルボルネン環を有する環状オレフィン類」を用いる場合は、なかでも、耐熱性、溶解性の観点から、ノルボルネン環と芳香環を有するものを、単独で重合するか、または前述のシクロペントジエンやテトラシクロドデセンなどと共に重合させることが好ましい。具体例としては、4-メタノ-1, 4, 4 a, 9 a-テトラヒドロフルオレンなどのテトラヒドロフルオレン類を、前述のシクロペントジエンやテトラシクロドデセンなどと共に重合させることができる。

単環の環状オレフィン類およびジオレフィン類

単環の環状オレフィン類およびジオレフィン類は、C₄～C₂₀の環状オレフィンおよびジオレフィンとこれらの置換体であり、好ましくはC₄～C₁₀の環状オレフィン又はジオレフィンとこれらの誘導体である。

単環の環状オレフィン類およびジオレフィン類の具体例としては、シクロブテン、シクロペンテン、メチルシクロペンテン、シクロヘキセン、メチルシクロヘキセン、シクロヘプテン、シクロオクテンなどの特開昭64-66216などに記載されている単環の環状オレフィン系单量体；および、シクロヘキサジエン、メチルシクロヘキサジエン、シクロオクタジエン、メチルシクロオクタジエン、フェニルシクロオクタジエンなどの特開平7-258318などに記載されている環状ジオレフィン系单量体を挙げができる。

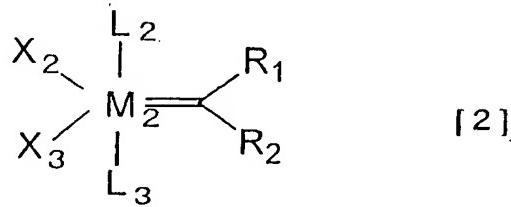
環状オレフィンは、それぞれ独立で、または2種以上を組み合わせて用いることができる。また、ジシクロペントジエン類またはテトラシクロドデセン類と、これらと共に重合可能な環状オレフィンとを共重合する場合、共重合組成は、ジシクロペントジエン類またはテトラシクロドデセン類が全单量体重量中に、1重量%～100重量%含まれていれば特に限定されないが、重合体の耐熱性と、单量体の入手し易さの点から、ジシクロペントジエン類またはテトラシクロドデセン類が多い方が好ましく、具体的には、これらの单量体が、好ましくは10重量%～100重量%、より好ましくは20重量%～100重量%用いられる。

(重合触媒)

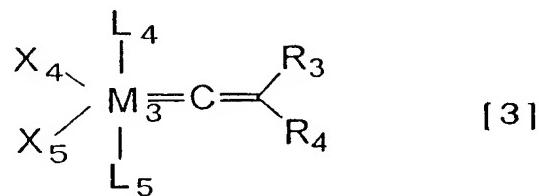
本発明において使用される重合触媒に含まれる有機ルテニウム化合物または有機オスミウム化合物は、有機化合物を配位子として有するルテニウム化合物またはオスミウム化合物であり、例えば、下記式〔1〕、〔2〕、〔3〕で表わされるものが含まれる。



(式中、 M_1 はルテニウム原子またはオスミウム原子を、 X_1 は互いに独立に任意のアニオン性配位子を示し、 L_1 は互いに独立に任意の中性の電子供与性化合物を示す。 X_1 および L_1 の複数がお互いに結合して多座キレート化配位子を形成してもよい。 m は0～4の整数、 n 、 z は1～4の整数である。)



(式中、 M_2 はルテニウム原子またはオスミウム原子を示し、 R_1 および R_2 は、お互に独立に、水素、ハロゲン原子またはハロゲン原子、酸素原子、窒素原子、硫黄原子、リン原子およびケイ素原子の中から選ばれた少くとも1種を含む $C_1 \sim C_{20}$ の炭化水素基を示し、 X_2 および X_3 は、お互に独立に任意のアニオン性配位子を示す。 L_2 および L_3 はお互に独立に任意の中性の電子供与性化合物を示す。 R_1 、 R_2 、 X_2 、 X_3 、 L_2 、 L_3 の複数がお互に結合して多座キレート化配位子を形成してもよい。)



(式中、 M_3 はルテニウム原子またはオスミウム原子を示し、 R_3 および R_4 は、お互

いに独立に、水素、ハロゲン原子またはハロゲン原子、酸素原子、窒素原子、硫黄原子、リン原子およびケイ素原子の中から選ばれた少くとも1種を含むC₁～C₂₀の炭化水素基を示し、X₄およびX₅は、お互に独立に任意のアニオン性配位子を示す。L₄およびL₅は、任意の中性の電子供与性化合物を示す。R₃、R₄、X₄、X₅、L₄、L₅の複数がお互に結合して多座キレート化配位子を形成してもよい。)

ここで、アニオン性配位子は中心金属から引き離されたときに負の電荷をもつ配位子であればいかなるものでもよい。中性の電子供与性化合物は中心金属から引き離されたときに中性の電荷を持つ配位子、すなわちルイス塩基であればいかなるものでもよい。

式〔1〕、〔2〕および〔3〕におけるアニオン性配位子X₁、X₂、X₃、X₄およびX₅の具体例としては、F、Br、ClおよびIなどのハロゲン原子；水素、アセチルアセトン、ジケトネート基、シクロペントジエニル基、アリル基、アルケニル基、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルコキシカルボニル基、アリールカルボキシル基、カルボキシル基、アルキルまたはアリールスルフオネート基、アルキルチオ基、アルケニルチオ基、アリールチオ基、アルキルスルホニル基およびアルキルスルフィニル基を挙げることができる。なかでも、ハロゲン原子、シクロペントジエニル基、アリル基、アルキル基およびアリール基が重合活性の点で好ましい。

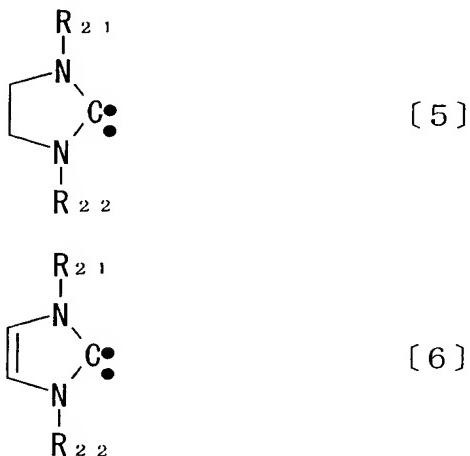
また、式〔1〕、〔2〕および〔3〕における中性の電子供与性化合物L₁、L₂、L₃、L₄およびL₅の具体例としては、酸素、水、カルボニル類、アミン類、ピリジン類、エーテル類、ニトリル類、エステル類、ホスфин類、ホスフィナイト類、ホスファイト類、スチビン類、スルホキシド類、チオエーテル類、アミド類、芳香族類、環状ジオレフィン類、オレフィン類、イソシアニド類、チオシアネット類、ヘテロ原子含有カルベン化合物などが挙げられる。なかでも、ピリジン類、ホスфин類、芳香族類、環状ジオレフィン類、ヘテロ原子含有カルベン化合物が、重合活性が高いので好ましい。

中でも、式〔1〕、〔2〕および〔3〕における中性電子供与性化合物の少くとも一部がヘテロ原子含有カルベン化合物である重合触媒、特に、中性電子供与性化合物

のモル数の少くとも 1/2 がヘテロ原子含有カルベン化合物であるもの、すなわち、式 [1] 中の L₁ のモル数の少くとも 1/2、式 [2] 中の L₃ および L₄ の少くとも一方、および式 [3] 中の L₅ および L₆ の少くとも一方が、それぞれ、ヘテロ原子を含有するカルベン化合物である重合触媒は、非常に高い開環重合活性を示す。

カルベン化合物とは、メチレン遊離基を有する化合物の総称であり、(>C:)で表されるような電荷のない2価の炭素原子をもつ化合物を指す。カルベンは、一般的には反応中に生じる不安定な中間体として存在するが、ヘテロ原子を有すると比較的安定なカルベン化合物として単離することができる。ヘテロ原子とは、周期律表第15族および第16族の原子のこと、具体的には、N, O, P, S, As, Se原子などを挙げることができる。なかでも、N, O, P, Sが安定なカルベン化合物を得るために好ましく、N, Pが特に好ましい。

ヘテロ原子含有カルベン化合物の例としては、下記式 [5] および [6] で示される化合物が挙げられる。式中、R₂₁, R₂₂ は、互いに独立に水素、またはハロゲン原子、酸素原子、窒素原子、硫黄原子、リン原子およびケイ素原子の中から選ばれた少くとも1種を含んでもよいC₁～C₂₀の炭化水素基を示す。



式 [5] のヘテロ原子含有カルベン化合物の具体例としては、1, 3-ジイソプロピルイミダゾリジン-2-イリデン、1, 3-ジシクロヘキシリイミダゾリジン-2-イリデン、1, 3-ジ(メチルフェニル)イミダゾリジン-2-イリデン、1, 3-ジ(2, 4, 6-トリメチルフェニル)イミダゾリジン-2-イリデン、1, 3-ジ(メチルナフチル)イミダゾリジン-2-イリデン、1, 3-ジアダマンチルイミ

ダゾリジン-2-イリデン、1, 3-ジフェニルイミダゾリジン-2-イリデン、1, 3, 4, 5-テトラメチルイミダゾリジン-2-イリデンなどが挙げられる。

式〔6〕のヘテロ原子含有カルベン化合物の具体例としては、1, 3-ジイソプロピル-4-イミダゾリン-2-イリデン、1, 3-ジシクロヘキシリ-4-イミダゾリン-2-イリデン、1, 3-ジ(メチルフェニル)-4-イミダゾリン-2-イリデン、1, 3-ジ(2, 4, 6-トリメチルフェニル)-4-イミダゾリン-2-イリデン、1, 3-ジ(メチルナフチル)-4-イミダゾリン-2-イリデン、1, 3-ジアダマンチル-4-イミダゾリン-2-イリデン、1, 3-ジフェニル-4-イミダゾリン-2-イリデン、1, 3, 4, 5-テトラメチル-4-イミダゾリン-2-イリデン、1, 3, 4, 5-テトラフェニル-4-イミダゾリン-2-イリデンなどが挙げられる。

また、式〔5〕、〔6〕で示される化合物以外にも、1, 3, 4-トリフェニル-2, 3, 4, 5-テトラヒドロ-1H-1, 2, 4-トリアゾール-5-イリデン、3-(2, 6-ジイソプロピルフェニル)-2, 3, 4, 5-テトラヒドロチアゾール-2-イリデン、1, 3-ジシクロヘキシリヘキサヒドロピリミジン-2-イリデン、N, N, N', N'-テトライソプロピルホルムアミジニリデン、1, 3, 4-トリフェニル-4, 5-ジヒドロ-1H-1, 2, 4-トリアゾール-5-イリデン、3-(2, 6-ジイソプロピルフェニル)-2, 3-ジヒドロチアゾール-2-イリデンなどを挙げることができる。

なかでも、カルベンに隣接するヘテロ原子が嵩高い置換基を有するもの、具体的には1, 3-ジイソプロピルイミダゾリジン-2-イリデン、1, 3-ジシクロヘキシリイミダゾリジン-2-イリデン、1, 3-ジ(メチルフェニル)イミダゾリジン-2-イリデン、1, 3-ジ(2, 4, 6-トリメチルフェニル)イミダゾリジン-2-イリデン、1, 3-ジ(メチルナフチル)イミダゾリジン-2-イリデン、1, 3-ジアダマンチルイミダゾリジン-2-イリデン、1, 3-ジフェニルイミダゾリジン-2-イリデン、1, 3, 4, 5-テトラフェニルイミダゾリジン-2-イリデン、1, 3-ジイソプロピル-4-イミダゾリン-2-イリデン、1, 3-ジシクロヘキシリ-4-イミダゾリン-2-イリデン、1, 3-ジ(メチルフェニル)-4-イミ

ダゾリン-2-イリデン、1, 3-ジ(2, 4, 6-トリメチルフェニル)-4-イミダゾリン-2-イリデン1, 3, 4-トリフェニル-2, 3, 4, 5-テトラヒドロ-1H-1, 2, 4-トリアゾール-5-イリデン、3-(2, 6-ジイソプロピルフェニル)-2, 3, 4, 5-テトラヒドロチアゾール-2-イリデン、1, 3-ジシクロヘキシルヘキサヒドロピリミジン-2-イリデンが特に好ましい。

さらに式〔2〕または〔3〕におけるR₁₃、R₁₄、R₁₅およびR₁₆の具体例としては、水素、アルケニル基、アルキニル基、アルキル基、アリール基、カルボキシル基、アルコキシ基、アルケニルオキシ基、アルキニルオキシ基、アリールオキシ基、アルコキシカルボニル基、アルキルチオ基、アルケニルチオ基、アリールチオ基、アルキルスルホニル基、アルキルスルフィニル基を挙げることができる。なかでも、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基が高活性で好ましい。

上記重合触媒の具体例としては、以下のものを挙げることができる。

すなわち、一般式〔1〕の例としては、ビス(シクロペントジエニル)ルテニウム、クロロ(シクロペントジエニル)ビス(トリフェニルホスфин)ルテニウム、ジクロロ(1, 5-シクロオクタジエン)ルテニウム、ジクロロトリス(トリフェニルホスфин)ルテニウム、シス-ジクロロビス(2, 2'-ビピリジル)ルテニウム・二水和物、ジクロロビス[(p-シメン)クロロルテニウム]、ジクロロ(2, 7-ジメチルオクター-2, 6-ジエン-1, 8-ジイル)ルテニウム、ビス(シクロペントジエニル)オスミウム、ジクロロ(p-シメン)オスミウム、[1, 3-ジイソプロピルイミダゾリジン-2-イリデン](p-シメン)ルテニウムジクロリド、[1, 3-ジイソプロピルイミダゾリジン-2-イリデン](トリフェニルホスфин)ルテニウムジクロリド、[1, 3-ジイソプロピル-4-イミダゾリン-2-イリデン](p-シメン)ルテニウムジクロリド、[1, 3-ジイソプロピル-4-イミダゾリン-2-イリデン](トリフェニルホスфин)ルテニウムジクロリドなど；

一般式〔2〕の例としては、ビス(トリシクロヘキシルホスфин)ベンジリデンルテニウムジクロリド、ビス(トリフェニルホスфин)-3, 3-ジフェニルプロペニリデンルテニウムジクロリド、ビス(1, 3-ジイソプロピルイミダゾリジン-

2-イリデン) ベンジリデンルテニウムジクロリド、ビス(1, 3-ジシクロヘキシリイミダゾリジン-2-イリデン) ベンジリデンルテニウムジクロリド、ビス(1, 3-ジイソプロピル-4-イミダゾリン-2-イリデン) ベンジリデンルテニウムジクロリド、ビス(1, 3-ジシクロヘキシル-4-イミダゾリン-2-イリデン) ベンジリデンルテニウムジクロリドなどの2つのヘテロ原子含有カルベン化合物が配位したルテニウム化合物など、

(1, 3-ジシクロヘキシルイミダゾリジン-2-イリデン) (トリシクロヘキシルホスфин) ベンジリデンルテニウムジクロリド、(1, 3-ジシクロヘキシル-4-イミダゾリン-2-イリデン) (トリシクロヘキシルホスфин) ベンジリデンルテニウムジクロリド、[1, 3-ビス(2, 4, 6-トリメチルフェニル)イミダゾリジン-2-イリデン] (トリシクロヘキシルホスфин) ベンジリデンルテニウムジクロリド、[1, 3-ビス(2, 4, 6-トリメチルフェニル)イミダゾリジン-2-イリデン] (ペンタメチルシクロペンタジエニル) ベンジリデンルテニウムジクロリド、[1, 3-ビス(2, 4, 6-トリメチルフェニル)-4-イミダゾリン-2-イリデン] (トリシクロヘキシルホスфин) ベンジリデンルテニウムジクロリド、[1, 3-ビス(2, 4, 6-トリメチルフェニル)-4-イミダゾリン-2-イリデン] (ペンタメチルシクロペンタジエニル) ベンジリデンルテニウムジクロリドなどのヘテロ原子含有カルベン化合物と中性の電子供与性化合物が配位したルテニウム化合物など；

一般式〔3〕の例としては、ビス(トリシクロヘキシルホスфин)フェニルビニリデンルテニウムジクロリド、ビス(トリフェニルホスфин)t-ブチルビニリデンルテニウムジクロリド、ビス(1, 3-ジイソプロピルイミダゾリジン-2-イリデン)フェニルビニリデンルテニウムジクロリド、ビス(1, 3-ジシクロヘキシル-4-イミダゾリン-2-イリデン)t-ブチルビニリデンルテニウムジクロリド、ビス(1, 3-ジシクロヘキシル-4-イミダゾリン-2-イリデン)t-ブチルビニリデンルテニウムジクロリドなどの2つのヘテロ原子含有カルベン化合物が配位したルテニウム化合物など、

(1, 3-ジシクロヘキシリミダゾリジン-2-イリデン) (トリシクロヘキシリホスフィン) t-ブチルビニリデンルテニウムジクロリド、(1, 3-ジシクロヘキシリ-4-イミダゾリン-2-イリデン) (トリシクロヘキシリホスフィン) フェニルビニリデンルテニウムジクロリド、[1, 3-ビス(2, 4, 6-トリメチルフェニル)イミダゾリジン-2-イリデン] (トリシクロヘキシリホスフィン) t-ブチルビニリデンルテニウムジクロリド、[1, 3-ビス(2, 4, 6-トリメチルフェニル)イミダゾリジン-2-イリデン] (ペントメチルシクロペンタジエニル) フェニルビニリデンルテニウムジクロリド、[1, 3-ビス(2, 4, 6-トリメチルフェニル)-4-イミダゾリン-2-イリデン] (トリシクロヘキシリホスフィン) フェニルビニリデンルテニウムジクロリド、[1, 3-ビス(2, 4, 6-トリメチルフェニル)-4-イミダゾリン-2-イリデン] (ペントメチルシクロペンタジエニル) t-ブチルビニリデンルテニウムジクロリドなどのヘテロ原子含有カルベン化合物と中性の電子供与性化合物が配位したルテニウム化合物などを挙げができる。

本発明において使用される触媒は、通常、ルテニウムを含有する化合物またはオスミウムを含有する化合物から調製されるか、または、これらの化合物と、ヘテロ原子含有カルベン化合物および／またはその他の中性電子供与性化合物を混合することによって調製される。一般に、それぞれの成分を溶媒に溶解した溶液の形態で所定の割合で混合すればよい。混合は不活性ガス中で常温で行われるが、加温下でもよい。安定性の低いヘテロ原子含有カルベン化合物は、その前駆体を他の成分と混合し、混合物を加熱することによって所定のカルベン化合物に変換することもできる。

混合に用いられたルテニウム含有化合物またはオスミウム含有化合物および、ヘテロ原子含有カルベン化合物および／またはその他の中性電子供与性化合物は、それぞれの全量が必ずしも前記式 [1]、[2] および／または [3] で表わされる化合物の形成に関与するものではないと考えられるが、当該混合物はそのまま重合触媒として用いることができる。

また、本発明においては、上記ルテニウム含有化合物またはオスミウム含有化合物と、ヘテロ原子含有カルベン化合物を、重合系内に別々に添加して重合触媒として使

用することもできる。

さらに、ヘテロ原子含有カルベン化合物を含まない重合触媒を使用する場合には、重合活性を高めるために、ジアゾ化合物、アセチレン化合物またはシリル化合物を、ルテニウム金属またはオスミウム金属に対して、重量比で1～100倍の割合で添加することもできる。

本発明の方法において、有機ルテニウム化合物または有機オスミウム化合物と、ヘテロ原子含有カルベン化合物を含有する重合触媒を用いて環状オレフィンを開環重合する方法は、新規であると考えられ、この方法によれば非常に高い重合活性が得られるので好ましい。この好ましい重合方法は溶媒の非存在下に行うことができるが、非ハロゲン溶媒の存在下に行なうことがより好ましい。

(重合方法)

本発明の環状オレフィンの開環重合方法において、環状オレフィンに対する重合触媒の割合は、(重合触媒中の金属ルテニウムまたは金属オスミウム：環状オレフィン)で、通常1：100～1：2,000,000(モル／モル)、好ましくは1：500～1,000,000(モル／モル)、より好ましくは1：1,000～1：500,000(モル／モル)である。触媒量が多すぎると触媒除去が困難となり、少なすぎると十分な重合活性が得られない。

重合を溶媒中で行なう場合には、環状オレフィンの濃度は、溶液中1～50重量%が好ましく、2～45重量%がより好ましく、5～40重量%が特に好ましい。単量体の濃度が1重量%以下の場合は生産性が悪く、50重量%以上の場合は重合後の溶液粘度が高すぎて、その後の水素化反応が困難となる。

開環重合反応は、無溶媒で行なうこともできるが、重合後に水素化反応を行うので、溶媒中で重合することが好ましい。特に、非ハロゲン溶媒中で重合するのが好ましい。

ハロゲン溶媒は、工業的に汎用な溶媒ではなく、環境への害も大きいため、非ハロゲン溶媒を使用するのが有効だからである。非ハロゲン溶媒は、重合体および重合体水素化物が所定の条件で溶解し、重合および水素化に影響しないものであれば、特に限定されないが、工業的に汎用なものが好ましい。

このような非ハロゲン溶媒としては、例えば、ペンタン、ヘキサン、ヘプタンなど

の脂肪族炭化水素系溶媒； シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、ジメチルシクロヘキサン、トリメチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサン、ジエチルシクロヘキサン、デカヒドロナフタレン、ビシクロヘプタン、トリシクロデカン、ヘキサヒドロインデンシクロヘキサン、シクロオクタンなどの脂環族炭化水素系溶媒； ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素系溶媒； ニトロメタン、ニトロベンゼン、アセトニトリルなどの含窒素炭化水素系溶媒； ジエチルエーテル、テトラヒドロフランなどのエーテル系溶媒などが挙げられる。これらの溶媒の中でも、工業的に汎用な芳香族炭化水素系溶媒や脂肪族炭化水素系溶媒、脂環族炭化水素系溶媒が好ましく、重合、水素化反応時に不活性であること、重合体の溶解性に優れることなどの観点から、シクロヘキサンなどの脂環族炭化水素系溶媒を使用するのが最も好ましい。

重合反応は、上記単量体と重合触媒を混合することにより開始される。重合温度は特に制限はないが、通常、 $-30^{\circ}\text{C} \sim 200^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $0^{\circ}\text{C} \sim 180^{\circ}\text{C}$ である。重合時間は、通常1分～100時間である。

環状オレフィン重合体の分子量を調整するために、分子量調整剤を用いることができる。分子量調整剤の具体例としては、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテンなどの α -オレフィン；スチレン、ビニルトルエンなどのスチレン類；エチルビニルエーテル、i-ブチルビニルエーテル、アリルグリシジルエーテルなどのエーテル類；アリルクロライドなどのハロゲン含有ビニル化合物；酢酸アリル、アリルアルコール、グリシジルメタクリレートなど酸素含有ビニル化合物；アクリルアミドなどの窒素含有ビニル化合物などを挙げることができる。

分子量調整剤の使用量は、環状オレフィンに対して、0.1～10モル%の間で任意に選択することができる。

さらに、重合終了時に、上記の分子量調節剤として例示したようなビニル化合物を添加して、重合体分子鎖末端からルテニウム化合物またはオスミウム化合物を遊離させて、水素化反応の活性を向上させることもできる。

得られる重合体の分子量は、水素化反応を考慮して、ゲルパーキューションクロマトグラフィーによる測定（ポリスチレン換算）で、数平均分子量（Mn）が、好まし

くは1,000～500,000であり、より好ましくは5,000～200,000である。

(重合体の水素化)

本発明においては、環状オレフィンの開環重合を行った後、開環重合工程における反応系に水素化触媒および水素を添加して、開環重合体中の炭素一炭素二重結合を水素化する。

(水素化触媒)

使用される水素化触媒は、一般にオレフィン類や芳香族化合物の水素化反応に使用されるものであれば格別の制限はなく、その具体例として、(1) パラジウム、白金、ニッケル、ロジウム、ルテニウムなどの遷移金属をカーボン、アルミナ、シリカ、ケイソウ土などの担体に担持してなる担持型金属触媒、(2) チタン、コバルト、ニッケルなどの有機遷移金属化合物とリチウム、マグネシウム、アルミニウム、スズなどの有機金属化合物からなる均一系触媒、(3) ロジウム、ルテニウムなどの金属錯体触媒などを挙げることができる。

(1) の担持型金属触媒の具体例としては、ニッケル／シリカ、ニッケル／ケイソウ土、ニッケル／アルミナ、パラジウム／カーボン、パラジウム／シリカ、パラジウム／ケイソウ土、パラジウム／アルミナ、白金／シリカ、白金／アルミナ、ロジウム／シリカ、ロジウム／アルミナ、ルテニウム／シリカ、ルテニウム／アルミナなどの触媒が挙げられる。

(2) の均一系触媒としては、酢酸コバルト／トリエチルアルミニウム、ニッケルアセチルアセトナート／トリイソブチルアルミニウム、チタノセンジクロリド／n-ブチルリチウム、ジルコノセンジクロリド／sec-ブチルリチウム、テトラブトキシチタネート／ジメチルマグネシウムなどの組み合わせが挙げられる。

(3) の金属錯体触媒としては、ジヒドリドテトラ(トリフェニルホスフィン)ルテニウム、ジヒドリド(アセトニトリル)トリス(トリフェニルホスフィン)ルテニウム、ジヒドリド(テトラヒドロフラン)トリス(トリフェニルホスフィン)ルテニウムなどが挙げられる。

これらの水素化触媒の中でも(1)の担持型金属触媒は、重合触媒として使用した

有機ルテニウム化合物または有機オスミウム化合物を吸着する能力を有しており、水素化反応後に、水添触媒をろ過で分離回収する際に重合触媒も合わせて分離回収できるという利点を有する。

水素化触媒の添加時期は開環重合後であれば特に限定されず、水素の供給を開始する前、供給開始と同時、又は供給開始後のいずれでもよい。供給開始後に添加した場合でも、重合触媒によって水素化が僅かに進行する場合がある。

(水素化反応)

水素化反応は、使用する水素化触媒系によっても適する条件範囲が異なるが、水素化温度は通常、 $-20^{\circ}\text{C} \sim 250^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $-10 \sim 220^{\circ}\text{C}$ 、より好ましくは $0 \sim 200^{\circ}\text{C}$ であり、水素圧力は、通常 $0.1 \sim 100 \text{ kg/cm}^2$ 、好ましくは $0.5 \sim 70 \text{ kg/cm}^2$ 、より好ましくは $1 \sim 50 \text{ kg/cm}^2$ である。水素化温度が低すぎると反応速度が遅く、高すぎると副反応が起こる。また、水素圧力が低すぎると水素化速度が遅くなり、高すぎると高耐圧反応装置が必要となる。

水素化反応は、通常、不活性有機溶媒中で実施する。有機溶媒としては、生成する水素化物の溶解性により任意に選択することができる。溶媒としては、例えば、ベンゼン、トルエンなどの芳香族炭化水素；n-ペンタン、n-ヘキサンなどの脂肪族炭化水素；シクロヘキサン、デカリンなどの脂環族炭化水素；テトラヒドロフラン、エチレングリコールジメチルエーテルなどのエーテル類が挙げられ、これらの中でも、本発明で使用する環状オレフィン系開環重合体水素化物の溶解性に優れる溶媒として、炭化水素系溶媒またはエーテル類が好ましく、炭化水素系溶媒の中でも脂環族炭化水素溶媒がより好ましい。

有機溶媒は、通常は、重合反応溶媒と同じでよく、重合反応液にそのまま水素添加触媒を添加して反応させればよい。

水素化反応時間は、通常 $0.1 \sim 10$ 時間であり、重合体中の主鎖の炭素-炭素二重結合のうち、70%以上、好ましくは90%以上、より好ましくは95%以上を水素化することができる。

(触媒除去)

水素化反応終了後、重合触媒および水素化触媒を除去する方法としては、上記の水

素化触媒のうち、(1)の担持型金属触媒はフィルターでろ過することによって除去することができる。重合触媒および上記の水素化触媒のうち、(2)の均一系触媒、(3)のロジウム、ルテニウムなどの金属錯体触媒は、吸着剤により吸着させて分離する方法、有機酸および／または無機酸の存在下に水または低級アルコールによる洗浄方法など、公知の手段により、反応溶液から分離回収される。これらの除去方法のうち、(2)、(3)の触媒を用いた場合に、吸着剤により除去する方法は、通常、多量の吸着剤が必要であり、また、洗浄により除去する方法は、何回も洗浄を繰り返す必要があるのに対して、(1)の担持型金属触媒で水素化反応を行うと、重合触媒が少量の水素化触媒に吸着されるため、フィルターでろ過するだけで、重合触媒と水素化触媒が同時に除去できるので、特に好ましい。

(重合体水素化物)

得られる重合体の水素化物の数平均分子量は、好ましくは5,000以上、より好ましくは7,000以上、特に好ましくは10,000以上、好ましくは1,000,000以下、より好ましくは500,000以下、特に好ましくは200,000以下である。数平均分子量が小さすぎると機械的特性が劣り、高すぎると製造が困難となる。

以下に、実施例および比較例を挙げて、本発明をさらに具体的に説明する。(1)開環重合体の分子量はテトラヒドロフランを溶媒とするゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー(GPC)によるポリスチレン換算値として測定した。開環重合体水素化物の分子量はシクロヘキサンを溶媒とするゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー(GPC)によるポリイソプレン換算値として測定した。

(2) 水素化率は、¹H-NMRスペクトルにより測定した。

(3) 重合触媒および水素化触媒残渣の残存量は、重合体水素化物を湿式灰化し誘導結合プラズマ発光分光分析法によって測定した。

実施例中「部」は、特に断りがない限り重量基準である。

実施例1 (開環重合および水素化)

攪拌機付きオートクレーブに、溶媒としてシクロヘキサンを110部、環状オレフィンとしてジシクロペンタジエン21.0部と8-エチルテトラシクロドデセン9.

0部、分子量調整剤として1-ヘキセン0.17部を加えた。次に、ジクロロトリス(トリフェニルホスフィン)ルテニウム0.099部、トリシクロヘキシルホスフィン0.029部およびトリメチルシリルジアゾメタン0.124部をトルエン10部に加えて反応させて触媒溶液を調製した。この触媒溶液を前記オートクレーブに添加し、60°Cで、1時間重合した後、エチルビニルエーテル2.76部を添加し、重合反応を終了した。GPCにより分子量(ポリスチレン換算)を測定したところ、数平均分子量(M_n) = 12,500、重量平均分子量(M_w) = 29,500であった。

続いて、ニッケル(II)アセチルアセトネート0.14部とトリイソブチルアルミニウム0.42部をシクロヘキサン10部に溶解した水素化触媒溶液を添加して、水素圧力10kg/cm²、温度120°Cで5時間水素化反応を行った。反応終了後、冷却し、シクロヘキサン150部を添加して希釈した。次いで希塩酸で3回、続いて水で3回洗浄し、無水硫酸マグネシウムを加えて一日放置した後、フィルターにより反応溶液をろ過し、無水硫酸マグネシウムを除去して、無色透明の重合体溶液を得た。得られた重合体溶液中の、重合触媒および水素化触媒由来の金属元素の含有量を測定したところ、Ruが2ppm、Niが5ppmであった。

次に、この重合体溶液を多量のイソプロパノールに注いでポリマーを析出させ、濾別洗浄し、80°Cで40時間減圧乾燥した。得られた開環重合体水素化物の収量は29.0部で、分子量(ポリイソプレン換算)は、数平均分子量(M_n) = 14,300、重量平均分子量(M_w) = 32,200で、水素化率は90%であった。

実施例2 (開環重合および水素化)

環状オレフィンとしてテトラシクロドデセン15.0部とノルボルネン15.0部、連鎖移動剤として1-ヘキセン0.17部を加え、次に、ビス(1,3-ジイソプロピル-1-ミダゾール-2-イリデン)ベンジリデンルテニウムジクロリド0.059部をトルエン10部に加えて反応させた触媒溶液を用いた以外は、実施例1と同様に重合反応を行った。

得られた重合体は、数平均分子量(M_n) = 14,100、重量平均分子量(M_w) = 32,200であった。

続いて、水素化触媒として5%Pd/アルミナ触媒3.0部を添加して、水素圧力

10 kg/cm²、温度150°Cで5時間水素化反応を行った。反応終了後、冷却し、フィルターにより反応溶液をろ過し、水素化触媒を除去して、無色透明の重合体溶液を得た。得られた重合体溶液中の、重合触媒及び水素化触媒由来の金属元素の含有量を測定したところ、Ru、Pdとも検出限界(1 ppm)以下であった。

その後、実施例1と同様の方法によって得られた開環重合体水素化物の収量は29.0部で、分子量(ポリイソプレン換算)は、数平均分子量(Mn)=24,100、重量平均分子量(Mw)=48,100で、水素化率は96%であった。

実施例3 (開環重合および水素化)

環状オレフィンとしてジシクロペニタジエン15.0部とノルボルネン15.0部、連鎖移動剤として1-ヘキセン0.26部を加え、ビス(トリシクロヘキシルホスフイン)ベンジリジンルテニウムジクロリド0.017部をシクロヘキサン10部溶解した触媒溶液を添加した以外は、実施例1と同様の方法により重合体を得た。得られた重合体の数平均分子量(Mn)=8,400、重量平均分子量(Mw)=18,200であった。

続いて、水素化触媒として40%Ni/ケイソウ土0.3部を添加して、水素圧力10 kg/cm²、温度150°Cで5時間水素化反応を行った。反応終了後、冷却して、フィルターにより反応溶液をろ過して水素化触媒を除去して、無色透明の重合体溶液を得た。得られた重合体溶液中の、重合触媒及び水素化触媒由来の金属元素の含有量を測定したところ、Ru、Niとも検出限界(1 ppm)以下であった。

その後、実施例1と同様の方法により得られた開環重合体水素化物の収量は29.0 gで、分子量(ポリイソプレン換算)は、数平均分子量(Mn)=9,300、重量平均分子量(Mw)=19,300で、水素化率は99%以上であった。

比較例1 (開環重合および水素化)

実施例3と同様にして重合を行い、同様にしてエチルビニルエーテルを添加した後、重合体溶液に新たに水素化触媒を加えることなく、水素を供給して、水素圧力10 kg/cm²、150°Cで5時間水素化反応を行った。

重合活性を向上させる目的で、高温(60°C)で重合反応を行ったために重合触媒が失活し、水素化率は18%であった。

比較例 2 (開環重合および水素化)

実施例 3 のビス (トリシクロヘキシルホスフィン) ベンジリジンルテニウムジクロリドに代えて、六塩化タンゲステン 0.053 部、テトラブチルスズ 0.13 部およびジブチルエーテル 0.048 部を用いた以外は、実施例 3 と同様にして重合反応を行った。得られた重合体の分子量 (ポリスチレン換算) は、数平均分子量 (M_n) = 7,300、重量平均分子量 (M_w) = 18,200 であった。続いて、実施例 3 と同様にして水素化反応を行った。得られた開環重合体水素化物の収量は 29.0 部で、分子量 (ポリイソプレン換算) は、数平均分子量 (M_n) = 7,700、重量平均分子量 (M_w) = 18,300 であった。

しかし、水素化触媒の添加量が少なかったために水素化率は 10 % であった。

実施例 4 (開環重合および水素化)

シクロヘキサンを 90 g に、環状オレフィンとしてジシクロペントジエン 21.0 部と 8-エチルテトラシクロドデセン 9.0 部、連鎖移動剤として 1-ヘキセン 0.17 部を加え、ビス (トリシクロヘキシルホスフィン) ベンジリジンルテニウムジクロリド 0.085 部をシクロヘキサン 10 部に溶解した触媒溶液を添加した以外は実施例 1 と同様の方法により重合反応を行った。得られた重合体は数平均分子量 (M_n) = 13,600、重量平均分子量 (M_w) = 31,100 であった。

続いて、水素圧力 10 kg/cm²、温度 150 °C で 2 時間水素化反応を行った。この段階で、水素化率は 65 % であった。次に、水素化触媒として 5 % Pd / アルミニウム 0.6 g を添加して、水素圧力 10 kg/cm²、温度 150 °C で 5 時間水素化反応を行った。反応終了後、冷却し、フィルターにより反応溶液をろ過して水素化触媒を除去し、無色透明の重合体溶液を得た。

得られた重合体溶液中の、重合触媒および水素化触媒由来の金属元素の含有量を測定したところ、Ru、Pd とも検出限界 (1 ppm) 以下であった。

その後実施例 1 と同様の方法により得られた開環重合体水素化物の収量は 29.0 g で、分子量 (ポリイソプレン換算) は、数平均分子量 (M_n) = 14,300、重量平均分子量 (M_w) = 33,300 で、水素化率は 99 % 以上であった。

実施例 5 (開環重合)

100m l の攪拌機付きガラス反応器に、シクロヘキサン 30m l とジシクロペニタジエン 3. 97 g (30 mmol) 、連鎖移動剤として 1-ヘキセン 0. 10 mmol を加えた。トルエン 5m l に溶解したビス (1, 3-ジイソプロピル-4-イミダゾリン-2-イリデン) ベンジリデンルテニウムジクロリド 0. 010 mmol を添加して、60°Cで重合を行った。触媒添加後、次第に重合反応液の粘度は上昇してきたが、透明な溶液で、重合体が析出することはなかった。1時間後、重合反応液を多量のイソプロパノールに注いでポリマーを析出させ、濾別洗净後、40°Cで40時間減圧乾燥した。得られた開環重合体の収量は 3. 6 g で、分子量 (ポリスチレン換算) は、数平均分子量 (M_n) = 55, 500、重量平均分子量 (M_w) = 129, 500 であった。この重合体は、室温でトルエン、THF に溶解した。

実施例6 (開環重合)

200m l の攪拌機付きオートクレーブに、シクロヘキサン 60m l とジシクロペニタジエン 7. 94 g (60 mmol) 、連鎖移動剤として 1-ヘキセン 0. 90 mmol を加えた。次に、トルエン 10m l に溶解した [1, 3-ビス (2, 4, 6-トリメチルフェニル) -4-イミダゾリン-2-イリデン] (トリシクロヘキシルホスフィン) ベンジリデンルテニウムジクロリド 0. 010 mmol を添加して、60°Cで重合を行った。重合体の分子量 (ポリスチレン換算) は、数平均分子量 (M_n) = 10, 500、重量平均分子量 (M_w) = 24, 500 であった。

実施例7 (開環重合および水素化)

200m l の攪拌機付きオートクレーブに、シクロヘキサン 20m l とジシクロペニタジエン 7. 94 g (60 mmol) 、連鎖移動剤として 1-ヘキセン 0. 90 mmol を加えた。次に、トルエン 10m l に溶解したビス (1, 3-ジシクロヘキシル-4-イミダゾリン-2-イリデン) ベンジリデンルテニウムジクロリド 0. 010 mmol を添加して、60°Cで1時間重合を行った。重合体の分子量 (ポリスチレン換算) は、数平均分子量 (M_n) = 10, 700、重量平均分子量 (M_w) = 23, 900 であった。次いで、ケイソウ土担持ニッケル触媒 0. 8 g を加えた後、160°C、水素圧力 20 kg/cm² で、6時間水素化反応を行った。水素化率は 99. 9% で、水素化物の分子量 (ポリイソブレン換算) は、数平均分子量 (M_n) = 14, 600、

重量平均分子量 (M_w) = 32,100 であった。

実施例 8 (開環重合)

ジシクロペンタジエンをテトラシクロドデセンに変更した以外は、実施例 5 と同様にして重合を行った。触媒添加後、次第に重合反応液の粘度は上昇してきたが、透明な溶液で、重合体が析出することはなかった。1時間後、重合反応液を多量のイソプロパノールに注いでポリマーを析出させ、濾別洗浄後、40°Cで40時間減圧乾燥した。得られた開環重合体の収量は 3.4 g で、分子量（ポリスチレン換算）は、数平均分子量 (M_n) = 68,100、重量平均分子量 (M_w) = 154,200 であった。この重合体は、室温でトルエン、THF、クロロホルムに溶解した。

実施例 9 (開環重合および水素化)

ジシクロペンタジエンをテトラシクロドデセンに、ケイソウ土担持ニッケル触媒をパラジウム／カーボン触媒に変更した以外は、実施例 7 と同様にして重合および水添を行った。重合体の分子量（ポリスチレン換算）は、数平均分子量 (M_n) = 8,400、重量平均分子量 (M_w) = 20,100 であった。水素化反応後の水素化率は 96% で、水素化物の分子量（ポリイソブレン換算）は、数平均分子量 (M_n) = 12,600、重量平均分子量 (M_w) = 29,500 であった。

実施例 10 (開環重合体)

ビス（1,3-ジイソプロピル-4-イミダゾリン-2-イリデン）ベンジリデンルテニウムジクロリド 0.010 mmol の代わりに [1,3-ビス(2,4,6-トリメチルフェニル)イミダゾリジン-2-イリデン] (トリシクロヘキシリホスフリン) ベンジリデンルテニウムジクロリド 0.00030 mmol を添加した以外は、実施例 5 と同様に重合を行った。触媒添加後、次第に重合反応液の粘度は上昇してきたが、透明な溶液で、重合体が析出することはなかった。1時間後、重合反応液を多量のイソプロパノールに注いでポリマーを析出させ、濾別洗浄後、40°Cで40時間減圧乾燥した。得られた開環重合体の収量は 3.8 g で、分子量（ポリスチレン換算）は、数平均分子量 (M_n) = 46,200、重量平均分子量 (M_w) = 123,200 であった。この重合体は、室温でトルエン、THF に溶解した。

実施例 11 (開環重合)

ビス（1, 3-ジイソプロピル-4-イミダゾリン-2-イリデン）ベンジリデンルテニウムジクロリドの代わりに [1, 3-ビス（1-フェニルエチル）イミダゾリン-2-イリデン]（トリシクロヘキシルホスフィン）ベンジリデンルテニウムジクロリドを添加し、1-ヘキセンを0.30 mmolを添加した以外は、実施例5と同様に重合を行った。触媒添加後、次第に重合反応液の粘度は上昇してきたが、透明な溶液で、重合体が析出することはなかった。1時間後、重合反応液を多量のイソプロパノールに注いでポリマーを析出させ、濾別洗浄後、40°Cで40時間減圧乾燥した。得られた開環重合体の収量は3.9gで、分子量（ポリスチレン換算）は、数平均分子量（Mn）=25, 100、重量平均分子量（Mw）=60, 200であった。この重合体は、室温でトルエン、THFに溶解した。

実施例12（開環重合）

ビス（1, 3-ジイソプロピル-4-イミダゾリン-2-イリデン）ベンジリデンルテニウムジクロリド0.010 mmolの代わりに [1, 3-ビス（2, 6-ジエチルフェニル）イミダゾリジン-2-イリデン]（トリシクロヘキシルホスフィン）ベンジリデンルテニウムジクロリド0.00030 mmolを添加し、1-ヘキセンを0.30 mmolを添加した以外は、実施例5と同様に重合を行った。触媒添加後、次第に重合反応液の粘度は上昇してきたが、透明な溶液で、重合体が析出することはなかった。1時間後、重合反応液を多量のイソプロパノールに注いでポリマーを析出させ、濾別洗浄後、40°Cで40時間減圧乾燥した。得られた開環重合体の収量は3.7gで、分子量（ポリスチレン換算）は、数平均分子量（Mn）=21, 200、重量平均分子量（Mw）=44, 800であった。この重合体は、室温でトルエン、THFに溶解した。

産業上の利用可能性

本発明に従って、有機ルテニウム化合物または有機オスミウム化合物を含有する重合触媒を用いて環状オレフィンを開環重合し、さらに、重合後の反応系中に水素化触媒と水素とを供給する方法によれば、開環重合触媒を除去しなくとも、少量の水素化触媒を使用して環状オレフィンの開環重合体の水素化物を、効率よく、工業的に安定

に製造できる。さらに、水素化反応後に重合触媒および水素化触媒を効率的に除去することができ、特に、重合後に添加する水素化触媒として担持型の不均一系触媒を用いた場合には重合触媒および水素化触媒の除去は一層容易になる。

また、重合触媒として、有機ルテニウム化合物または有機オスミウム化合物に加えて、ヘテロ原子含有カルベン化合物を含む重合触媒を用いると、環状オレフィンは一層高活性で開環重合され、シクロヘキサンなどの汎用溶媒中でも重合体の析出を生じない。

請求の範囲

1. 有機ルテニウム化合物または有機オスミウム化合物を含有する重合触媒の存在下に、環状オレフィンを開環重合する重合工程、該重合工程における反応系に水素化触媒および水素を添加して開環重合体中の炭素ー炭素二重結合を水素化する水素化工程を含む開環重合体水素化物の製造方法。
2. 重合触媒が、さらに、ヘテロ原子含有カルベン化合物を含有するものである請求項1記載の開環重合体水素化物の製造方法。
3. 環状オレフィンが、その全重量中にジシクロペントジエン類およびテトラシクロドデセン類の中から選ばれた少なくとも1種を1重量%以上含有するものである請求項1または2に記載の開環重合体水素化物の製造方法。
4. 水素化触媒が担持型触媒である請求項1～3のいずれかに記載の開環重合体水素化物の製造方法。
5. 水素化工程に続いて、反応生成物から重合触媒および水素化触媒をろ過により分離除去する触媒除去工程を含む請求項1～4いずれかに記載の開環重合体水素化物の製造方法。
6. 有機ルテニウム化合物または有機オスミウム化合物と、ヘテロ原子含有カルベン化合物を含有する重合触媒を用いて、溶媒の非存在下または非ハロゲン系溶媒の存在下に環状オレフィンを開環重合することを特徴とする開環重合体の製造方法。
7. 環状オレフィンが、その全重量中にジシクロペントジエン類およびテトラシクロドデセン類の中から選ばれた少なくとも1種を1重量%以上含有するものである請求項6に記載の開環重合体の製造方法。
8. 開環重合後に、反応系に水素化触媒および水素を添加して、請求項6または7のいずれかに記載の方法により生成した開環重合体の炭素ー炭素二重結合の少なくとも一部を水素化することを特徴とする開環重合体水素化物の製造方法。
9. 水素化触媒が担持型触媒である請求項8記載の開環重合体水素化物の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/03520

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ C08G61/08

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl⁷ C08G61/08Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1926-2000 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2000
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2000 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2000Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
CAS ONLINE

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 10-195182, A (Bayer Aktiengesellschaft), 28 July, 1998 (28.07.98), page 2, left column, line 2 to page 2, right column, line33 & EP, 850966, A1 & US, 5932664, A	1-9
A	WO, 96/04289, A1 (CALIFORNIA INSTITUTE OF TECHNOLOGY), 15 February, 1996 (15.02.96), page 24, lines 2 to 13 & JP, 11-262667, A page 2, left column, lines 2 to 42	1-9

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family
---	--

Date of the actual completion of the international search 28 August, 2000 (28.08.00)	Date of mailing of the international search report 05 September, 2000 (05.09.00)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））
Int. C17 C08G61/08

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））
Int. C17 C08G61/08

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-2000年
日本国公開実用新案公報 1971-2000年
日本国登録実用新案公報 1994-2000年
日本国実用新案登録公報 1996-2000年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）
CAS ONLINE

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP, 10-195182, A (バイエル・アクチエンゲゼルシャフト)、28. 7月. 1998 (28. 07. 98)、第2頁左欄第2行一同頁右欄第33行&EP, 850966, A1&US, 5932664, A	1-9
A	WO, 96/04289, A1 (CALIFORNIA INSTITUTE OF TECHNOLOGY)、15. 2月. 1996 (15. 02. 96)、第24頁第2行-第13行&JP, 11-262667, A、第2頁左欄第2行-第42行	1-9

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

- 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
- 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
- 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
- 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
- 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

- 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
- 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
- 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
- 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日
28. 08. 00

国際調査報告の発送日
05.09.00

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁 (ISA/JP)
郵便番号 100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員） 森川 聰	4 J	9268
電話番号 03-3581-1101	内線	3456